

DEUTSCHES REICH

AUSGEGEBEN AM
9. FEBRUAR 1933REICHSPATENTAMT
PATENTSCHRIFT

Nr 569946

KLASSE 120 GRUPPE II

I 41050 IVa/120²

Tag der Bekanntmachung über die Erteilung des Patents: 19. Januar 1933

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges. in Frankfurt a. M. *)

Verfahren zur Herstellung der Aluminiumsalze von Carbonsäuren

Patentiert im Deutschen Reiche vom 25. März 1931 ab

Aluminiumsalze aliphatischer Carbonsäuren, beispielsweise der Ameisensäure, Essigsäure, Milchsäure und auch der höheren Fettsäuren, wie Palmitinsäure, Naphthensäure, Stearinsäure, sind bekannt. Die Aluminiumsalze einzelner niederer Fettsäuren sind umständlich herzustellende Produkte. Z. B. erhält man das Aluminiumlaktat über das Bariumsalz durch Ausfällen mit Aluminiumsulfat und nachheriges Eindampfen. Die Aluminiumsalze der höheren Säuren, besonders der Fettsäuren, werden meist dadurch hergestellt, daß die Fettsäurealkali- oder Erdalkalisalze mit Aluminiumsulfat umgesetzt werden, wobei die Salze in nicht immer einheitlicher Reaktion entstehen. Auch ist man schon, wie z. B. bei der Herstellung von glykonsauren Salzen, von Alumarlösung ausgegangen. Bei allen obenerwähnten Verfahren werden zunächst wäßrige Suspensionen der Aluminiumsalze erhalten.

Es ist nun gefunden worden, daß sich die Aluminiumsalze der Carbonsäuren, insbesondere auch die sekundären und tertiären Aluminiumsalze hochmolekularer Säuren, dadurch leicht herstellen lassen, daß man die Säuren

entweder in indifferenten organischen Lösungsmitteln mit Aluminiumalkoholat unter Erhitzen umsetzt, wobei man je nach den Reaktionsbedingungen primäre, sekundäre bzw. tertiäre Aluminiumsalze erhält, oder daß man die Carbonsäuren in indifferenten organischen Lösungsmitteln mit Aluminiumpulver, welches mit einem Metall, Metalloxyd oder Metallsalz, welches in bekannter Weise das Aluminium zu aktivieren vermag, z. B. Kupferpulver, Quecksilberchlorid, Kupferchlorür usw., aktiv gemacht wurde, erhitzt. Im letzteren Fall geht das Aluminium unter Entwicklung von Wasserstoff in Lösung, während bei Verwendung von Aluminiumäthylat die Aluminiumsalzbildung unter Abspaltung von Alkohol eintritt. Um die Alkoholabspaltung zu erleichtern, kann es zweckmäßig sein, im Vakuum zu arbeiten.

Durch die Herstellungsweise unter Verwendung indifferenten organischer Lösungsmittel erreicht man bisher noch nicht bekannte Effekte dadurch, daß man die primären, sekundären oder tertiären Aluminiumsalze je nach Wunsch in reiner Form, gelöst in dem organischen Lösungsmittel, her-

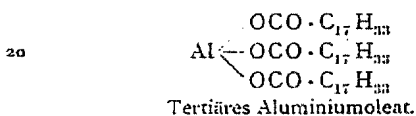
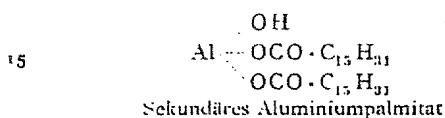
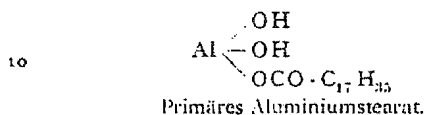
*) Von dem Patentsucher sind als die Erfinder angegeben worden:

Dr. Georg Krünzlein in Frankfurt a. M.-Höchst,
Dr. Richard Karl Müller in Bad Soden, Taunus,
und Dr. Ludwig Berlin in Frankfurt a. M.-Höchst.

2

569 946

stellt, letzteres beispielsweise mit Wasserdampf abtreibt und den Rückstand trocknet bzw. bei höheren Fettsäuren mit Alkoholen nachwäscht und in geeignete handelsfähige Form bringt. Es lassen sich auf diese Weise beispielsweise Salze der folgenden Konstitutionsformeln herstellen:



Die Arbeitsweise zeichnet sich besonders durch ihre Einfachheit und den glatten Reaktionsverlauf aus. Ein zeitraubendes Filtrieren von Niederschlägen fällt durch die viel einfachere Reinigung der Produkte durch Wasserdampfdestillation weg.

Die so hergestellten Aluminiumsalze, besonders die sekundären und tertiären Salze, haben durch ihren hohen Carbonsäuregehalt den großen Vorteil, sich in indifferenten Lösungsmitteln zu lösen und sich emulgieren zu lassen.

Beispiele

1. Sekundäres Aluminiumpalmitat

128 Gewichtsteile Palmitinsäure, in 100 Gewichtsteilen Xylol gelöst, werden zu einer Lösung von 40 Gewichtsteilen feinst gepulvertem Aluminiumäthylat in der 10fachen Menge Xylol hinzugefügt. Man erhitzt im Ölbad allmählich unter Rühren, destilliert zunächst den bei der Reaktion entstehenden Alkohol und dann etwa $\frac{1}{3}$ des angewandten Xylols ab. Dann entfernt man den Rest des Xylols mit Wasserdampf. Der gelatinöse, zähe Rückstand wird getrocknet, am besten im Vakuum bei 80°C, darauf mit Alkohol ausgekocht, wobei die evtl. unverändert gebliebene Palmitinsäure in Lösung geht und so wieder zurückgewonnen wird. Den Rückstand trocknet man und erhält ihn nach dem Vermahlen als reinweißes Pulver.

2. Primäres Aluminiumstearat

284 Gewichtsteile Stearinsäure, in der gleichen Menge Xylol gelöst, werden mit 162

Gewichtsteilen Aluminiumäthylat, in 1600 Gewichtsteilen Xylol heiß gelöst, vermischt. Nun wird nach Beispiel 1 weiter verfahren.

3. Sekundäres Aluminiumstearat

567 Gewichtsteile Stearinsäure werden in 600 Gewichtsteilen Xylol gelöst und hierzu eine heiße Lösung von 162 Gewichtsteilen Aluminiumäthylat in der 10fachen Menge Xylol gegeben. Man verfährt weiter, wie in Beispiel 1 beschrieben, und kann die gesamte Reaktion in etwa 1 Stunde beenden. 10 bis 15% der angewandten Stearinsäure werden nach dieser Arbeitsmethode nicht umgesetzt und können durch Extraktion mit Alkohol, wie oben beschrieben, wiedergewonnen werden.

4. Sekundäres Aluminiumstearat aus Aluminium + Stearinsäure

25 Gewichtsteile Aluminiumpulver werden mit einer Lösung von 427 Gewichtsteilen Stearinsäure in 400 Gewichtsteilen Xylol versetzt und zum Sieden erhitzt. Die evtl. vorhandene Feuchtigkeit wird dabei abdestilliert. Hierauf wird mit Rückflußkühler die Lösung mit etwa 1,0 Gewichtsteil Quecksilberchlorid versetzt, wobei eine ziemlich heftige Reaktion eintritt. Das Ganze wird nun noch etwa 7 Stunden im Sieden gehalten, bis das Aluminium zum größten Teil gelöst ist. Nun wird vom ungelösten Aluminium getrennt und die ziemlich dickflüssige Masse mit Wasserdampf von Xylol befreit. Der Rückstand wird nach dem Trocknen im Vakuum bei 80°C mit Alkohol behandelt und bildet nach dem Trocknen und Pulverisieren ein reines weißes Pulver.

5. Tertiäres Aluminiumoleat

847 Gewichtsteile Ölsäure, in 500 Gewichtsteilen Xylol gelöst, werden mit einer Lösung von 165 Gewichtsteilen Aluminiumäthylat in 1500 Gewichtsteilen Xylol, wie in Beispiel 1 angegeben, behandelt. Das Endprodukt bildet eine gelb bis grünlich aussehende durchscheinende Gallerte, die wie die oben erhaltenen Pulver beim Erhitzen eine klare Schmelze ergibt. Wird das Produkt mehrfach mit Alkohol ausgezogen und bei 100°C getrocknet, so wird es fest und kann pulverisiert werden.

6. Aluminiumoxyoleat

895 Gewichtsteile Rizinusölsäure, in 500 Gewichtsteilen Xylol gelöst, läßt man auf eine Lösung von 162 Gewichtsteilen Aluminiumäthylat in der 10fachen Menge Xylol nach Beispiel 1 einwirken. Die als Endprodukt

569 946

3

erhaltene gelbbraune Gelatine kann durch wiederholtes Behandeln mit Alkohol und längeres Trocknen bei 100° (im Vakuum) nach dem Erkalten in ein festes Produkt übergeführt werden, das nun zu einem Pulver vermahlen wird. Die Ausbeute der in Beispiel 1 bis 6 erhaltenen Produkte betrug 90 bis 98%.

7. Naphthensaures Aluminium

Naphthensaures Aluminium wird hergestellt aus 100 Gewichtsteilen Naphthensäure und 30 Gewichtsteilen Aluminiumäthylat. Hierbei wird so lange auf etwa 150° C erhitzt, bis alles Äthylat gelöst ist und kein Alkohol mehr überdestilliert. Der Rückstand wird mit Wasserdampf und dann wiederholt mit heißem Alkohol behandelt, bis man nach dem Trocknen ein festes, geruchloses, graues Pulver erhält.

8. Abietinsaures Aluminium

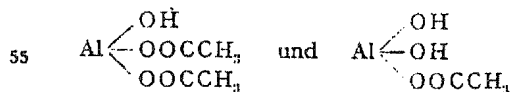
56 Gewichtsteile helles Kolophonium und 25 5 Gewichtsteile Aluminiumäthylat werden in 100 Gewichtsteilen Xylol gelöst und $\frac{3}{4}$ Stunden erhitzt. Nach Einleiten von Wasserdampf und mehrmaligem Behandeln des Rückstandes mit heißem Alkohol erhält man das weiße abietinsaure Aluminium.

9. Primäres Aluminiumpropionat

75 Gewichtsteile Propionsäure und 162 35 Gewichtsteile Aluminiumäthylat werden in 250 Gewichtsteilen Xylol gelöst. Nach dem Abdestillieren des Alkohols und etwa $\frac{1}{4}$ stündigem Erhitzen zum Sieden wird das Xylol mit Dampf abgetrieben. Der Rückstand wird mit Alkohol ausgezogen und bildet nach dem Auswaschen ein reines weißes Pulver, welches sich am Licht etwas rötlich färbt.

10. Basisches Aluminiumacetat

120 Gewichtsteile Eisessig und 160 Gewichtsteile Aluminiumäthylat werden in 200 Gewichtsteilen Xylol gelöst. Nun wird wie in Beispiel 9 weiter verfahren. Das mit Sprit ausgezogene Produkt ist ein reinweißes Pulver und hat einen Aluminiumgehalt von 20,57%; es besteht also aus einem Gemisch von



11. Propionsaures-palmitinsaures Aluminium

50 60 Gewichtsteile Palmitinsäure und 15 Gewichtsteile Propionsäure werden in 100 Ge-

wichtsteilen Amylalkohol gelöst und zu einer Lösung von 32 Gewichtsteilen Aluminiumäthylat hinzugefügt. Nun wird erhitzt, der entstehende Alkohol abdestilliert und nach etwa 1stündiger Reaktion bei Siedetemperatur des Amylalkohols mit Wasserdampf destilliert. Man erhält nach dem Ausziehen des Rückstandes mit Sprit ein gemischtes Aluminiumsalz in Form eines reinen weißen Pulvers mit einem Aluminiumgehalt von 2,6%.

12. Abietinpalmitinsaures Aluminium

75 75 Gewichtsteile weißes Kolophonium und 26 Gewichtsteile Palmitinsäure, in 200 Gewichtsteilen Xylol gelöst, werden zu 40 Gewichtsteilen einer 40%igen Aluminiumäthylatlösung in Xylol hinzugefügt, zum Sieden erhitzt, und nach Abdestillieren des Alkohols wird wie in Beispiel 11 weiter verfahren. Das gemischte Salz bildet ein reinweißes Pulver, welches zum Unterschied von den anderen erwähnten Salzen schwerer in Xylol, Toluol usw. löslich ist.

13. Aluminiumbenzoat

2 Gewichtsteile Aluminiumspäne werden mit einer Lösung von 25 Gewichtsteilen Benzoesäure in 100 bis 150 Gewichtsteilen Alkohol und einer Spur Quecksilberchlorid so lange zum Sieden des Alkohols erhitzt, bis fast alles Aluminium in Lösung gegangen ist. Die dabei entstehende Suspension von Aluminiumsalz in Alkohol wird nun von dem wenigen nicht gelösten Aluminium getrennt und abgesaugt. Der Niederschlag wird zur Reinigung mehrmals mit heißem Sprit ausgezogen. Zu der gleichen Verbindung kann man auch gelangen, wenn man 25 Gewichtsteile Benzoesäure und 8,1 Gewichtsteile Aluminiumäthylat in 250 Gewichtsteilen Xylol löst, erhitzt und wie in Beispiel 9 weiter verfährt. Man erhält das Benzoat als weißes Pulver, welches sich dadurch auszeichnet, daß es in Xylol, Toluol, Benzol, Eisessig, Aceton und fast allen gebräuchlichen Lösungsmitteln praktisch unlöslich ist.

14. Sekundäres Aluminiumpalmitat

128 128 Gewichtsteile Palmitinsäure, in 100 Gewichtsteilen Xylol gelöst, werden zu einer Lösung von 30 Gewichtsteilen fein gepulvertem Aluminiumäthylat in der 10fachen Menge Xylol hinzugefügt. Beim Erhitzen im Ölbad unter Rühren destilliert zunächst Methylalkohol ab unter Bildung des sekundären Aluminiumpalmitats. Die weitere Aufarbeitung geschieht, wie in Beispiel 1 angegeben.

4

569 946

PATENTANSPRUCH:

Verfahren zur Herstellung der Aluminiumsalze von Carbonsäuren, dadurch gekennzeichnet, daß man die Säuren in organischen indifferenten Lösungsmitteln

unter Erhitzen mit Aluminiumalkoholat oder in Gegenwart eines Metalls, Metalloxyds oder Metallsalzes, welches in bekannter Weise Aluminium zu aktivieren vermag, mit metallischem Aluminium umsetzt.

10